

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

49

53

(11)Publication number : 05-184911

(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl.

B01J 13/18  
G03F 7/004

(21)Application number : 04-019410

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.01.1992

(72)Inventor : YAMANOUCHI JUNICHI  
ITO YOJI

## (54) PRODUCTION OF MICROCAPSULE AND PHOTOSENSITIVE MATERIAL USING MICROCAPSULE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the retentivity of a core substance or production efficiency in low viscosity by dispersing the core substance containing a polymerizable compd. in an aqueous medium containing a water-soluble polymer having a plurality of specific repeating units in an oil droplet state and forming a specific resin wall on the periphery of an oil droplet.

CONSTITUTION: In producing a microcapsule, an aqueous medium containing a water-soluble polymer having at least a repeating unit having an anionic group and a repeating unit represented by formula (wherein R1 is hydrogen or a 1-6C alkyl group, L is a divalent org. bonding group, A is a divalent org. bonding group derived from a polymerizable monomer unit, (n) is an average polymerization degree of 2 or more and Y is a monovalent org. bonding group) by at least each one kind is prepared at first. Next, a core substance containing at least a polymerizable compd. is dispersed in the aqueous medium in an oil droplet state and a resin wall composed of an aminoaldehyde resin is formed on the periphery of an oil droplet. By this method, the retentivity of the core substance and production efficiency are enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-184911

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> B 01 J 13/18 G 03 F 7/004	識別記号 5 1 4	庁内整理番号 8317-4G	F I B 01 J 13/ 02	技術表示箇所 C
--	---------------	-------------------	----------------------	-------------

## 審査請求 未請求 請求項の数3(全23頁)

(21)出願番号 特願平4-19410	(71)出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日 平成4年(1992)1月9日	(72)発明者 山之内 淳一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
	(72)発明者 伊藤 洋士 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】マイクロカプセルの調製法およびマイクロカプセルを用いた感光材料

(57)【要約】

【目的】芯物質保持性に優れたマイクロカプセルを低い液粘度で調製することを目的とする。

【構成】アニオン性基を有する繰返し単位と下記一般式 [I] で表わされる繰返し単位を少くとも1種ずつ有することを特徴とする水溶性ポリマーを含む水性媒体中に、少くとも重合性の化合物を含む芯物質を油滴状に分散させ、該油滴の周囲にアミノアルデヒド樹脂よりなる樹脂壁を形成させるマイクロカプセルの調製法である。

一般式 [I]

【化1】

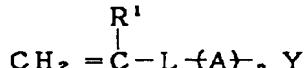
$$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ \text{式中、 } R^1 \text{ は水素あるいは } L \text{ と } A^1 \text{ の } n \text{ 個の炭素原子を有する} \\ \text{アルキル基を表わす。 } L \text{ は二価の有機結合基を表わす。} \\ A^1 \text{ は重合可能なモノマー単位により誘導される二価の有機結合基を表わす。 } n \text{ は平均重合度を表わし、 } 2 \text{ 以上の} \\ \text{数である。 } Y \text{ は一価の有機結合基を表わす。} \end{array}$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン性基を有する繰返し単位と下記一般式〔I〕で表される繰返し単位を少くとも1種ずつ有することを特徴とする水溶性ポリマーを含む水性媒体中に、少くとも重合性の化合物を含む芯物質を油滴状に分散させ、該油滴の周囲にアミノアルデヒド樹脂よりなる樹脂壁を形成させるマイクロカプセルの調製法。

一般式〔I〕

【化1】



式中、 $\text{R}^1$  は水素あるいは1~6個の炭素原子を有するアルキル基を表わす。 $\text{L}$  は二価の有機結合基を表わす。 $\text{A}$  は重合可能なモノマー単位により誘導される二価の有機結合基を表わす。 $n$  は平均重合度を表わし、2以上の数である。 $\text{Y}$  は一価の有機結合基を表わす。

【請求項2】 支持体上に少なくともハロゲン化銀、還元剤、および重合性化合物を含む芯物質の油滴がマイクロカプセル化された状態で含まれている感光材料において、上記芯物質の油滴が請求項1記載の方法でマイクロカプセル化されることを特徴とする感光材料。

【請求項3】 アニオン性基を有する繰返し単位が、スルフィン酸またはその塩を有する繰返し単位であることを特徴とする特許請求項1に記載のマイクロカプセルの調製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロカプセルの調製法、および該マイクロカプセルを用いた感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀の潜像が形成された部分において、還元剤の作用により重合性化合物を重合させて画像を形成する方法に利用される感光材料が、特公昭45-11149号、同47-20741号、同49-10697号、特開昭57-138632号、および同58-169143号等の各公報に記載されている画像形成方法において開示されている。

【0003】 また、上記改良として、乾式処理で高分子化合物を形成することができる方法が提案されている

(特開昭61-69062号、あるいは同61-73145号公報)。これらの方法は、感光性銀塩(ハロゲン化銀)、還元剤、架橋性化合物(重合性化合物)に、更にバインダーあるいは色画像形成物質が構成成分に含まれてなる感光層を支持体上に担持してなる記録材料(感光材料)を像様露光して潜像を形成させたのち、これを加熱することにより、潜像が形成された部分に重合物(重合性化合物)を重合させる方法である。

【0004】 なお、ハロゲン化銀の潜像が形成されない

部分の重合性化合物を重合させることができるもの既に知られている(特開昭62-70836号公報)。この方法は、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分の重合を抑制すると同時に、他の部分(潜像が形成されていない領域)にて重合を促進させる方法である。

【0005】 上記構成の感光材料を利用する画像形成方法においては、上述のように感光材料上に高分子化合物を像様に形成させた後、更に該感光材料を受像層を有する受像材料に重ね合せ、この状態で加圧し、未重合の重合性化合物を受像材料に転写し、受像材料上に転写画像を得るという方法が一般に利用される。また、上記画像形成方法においてはハロゲン化銀および重合性化合物がマイクロカプセル(感光性マイクロカプセル)に収容されてなる感光材料(特開昭61-275742号及び同61-278849号公報)が好ましく用いられ、マイクロカプセルの導入により良好な画像が得られる。

【0006】 このマイクロカプセル化の技術を改良する方法として、スルフィン酸基を有する水溶性ポリマーによる油滴およびマイクロカプセルの調製法が特開平2-152543号公報に述べられている。また該調製法で得られたマイクロカプセルを用いた感光材料が特開平2-216151号公報に述べられている。上記方法により粒子径が5~15μmの比較的大きな油滴粒子を調製し、その周囲に高分子化合物の重合体よりなる樹脂壁を形成させることができた。

【0007】 しかし、上記方法により調製されたマイクロカプセル壁の緻密性(芯物質保持性)は十分ではなく、上述の感光材料においては芯物質がカプセル壁よりしみだして画像上に斑点状の模様を生じさせるという問題を有していた。また、上述の特許記載の水溶性ポリマーを用いた場合、目的とする粒子径の油滴粒子を調製するための液の粘度が著しく増大するため、目的とする分散物を得るためにより多くのエネルギーを必要とするという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、5~15μmの粒子径であって、かつ芯物質保持性に優れたマイクロカプセルを低い液粘度で効率よく調製する方法および該マイクロカプセルを用いて優れた画像を提供することのできる感光材料を提供することを目的とする。

【0009】

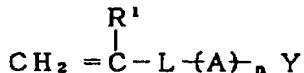
【課題を解決するための手段】 上記の課題は、

(1) アニオン性基を有する繰返し単位と下記一般式〔I〕で表される繰返し単位を少くとも1種ずつ有することを特徴とする水溶性ポリマーを含む水性媒体中に、少くとも重合性の化合物を含む芯物質を油滴状に分散させ、該油滴の周囲にアミノアルデヒド樹脂よりなる樹脂壁を形成させるマイクロカプセルの調製法。

一般式〔I〕

【0010】

【化2】



【0011】式中、 $\text{R}^1$  は水素あるいは1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表わす。Lは二価の有機結合基を表わす。Aは重合可能なモノマー単位により誘導される二価の有機結合基を表わす。nは平均重合度を表わし、2以上の数である。Yは一価の有機結合基を表わす。

【0012】(2) 支持体上に少なくともハロゲン化銀、還元剤、および重合性化合物を含む芯物質の油滴がマイクロカプセル化された状態で含まれている感光材料において、上記芯物質の油滴が上記(1)の方法でマイクロカプセル化されることを特徴とする感光材料。によって達成された。好ましくは、アニオン性基を有する繰返し単位が、スルフィン酸またはその塩を有する繰返し単位であることを特徴とする上記(1)記載のマイクロカプセルの調製法である。

【0013】本発明のマイクロカプセルは、一般式

〔I〕に示される繰返し単位を含む水溶性ポリマーを含む水性媒体中に、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含む疎水性物質を導入し、乳化分散させ、更にその油滴表面にアミノアルデヒド樹脂による樹脂壁を形成することにより調製することが出来る。本発明に用いられる水溶性ポリマーについて以下に詳細に説明する。一般式〔I〕で表わされる重合可能なエチレン性不飽和モノマーは、マクロマー(Macromer)またはマクロモノマー(Macromonomer)またはマクロモレキュラーモノマー(Macromolecular monomer)と呼ばれ、山下雄也;日本接着協会誌17巻371ページ(1981年)川上雄資、山下雄也;化学37巻20ページ(1982年)等に記載されている。

【0014】 $\text{R}^1$  の「アルキル基」にはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基などがある。このうち $\text{R}^1$  としては水素原子、メチル基が好ましい。Aで表わされる重合可能なモノマーにはエチレン性不飽和モノマー、または、重縮合あるいは重付加が可能なモノマー群があげられる。

【0015】Aのエチレン性不飽和モノマーの例はエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、脂肪族酸のモノエチレン性不飽和エステル(例えば酢酸ビニル、酢酸アリル)、エチル性不飽和のモノカルボン酸もしくは、ジカルボン酸のエステル(例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステアリルメタクリレート、パーカルオロオクチルエチルメタクリレート、モノエチレン性不飽和化合物(例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルピロリドン)、ジエン類(例えばブタジエン、イソブレン)等があり、このうちN-ビニルピロリドン、ステアリルメタクリレート、ステレン、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが好ましい。

【0016】Aの重付加可能なモノマー群としては、N、N'-ジアルキルジアミン(たとえばN、N'-ジエチルエチレンジアミン)とジビニルベンゼンの組み合わせ等がある。Aの重縮合可能なモノマーとしてはアミノ酸(例えば $\epsilon$ -アミノカプロン酸)や、4-クロロ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンなどがある。Aは上記のようなモノマー単位を2種以上含んでもよい。

【0017】Lで表わされる2価の有機結合基の構造は、Aの重合様式によって適当に選択される。Aで表わされるモノマー単位をラジカル重合する場合には、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、あるいは置換アミノ基を含有する連鎖移動剤を併用して重合することによりポリマー末端に官能基を導入する。(この際、同一の官能基を有する開始剤の使用がより好ましい。)これらの末端官能基を起点としてビニル基を導入することによって一般式〔I〕の化合物が合成できる。

【0018】使用される連鎖移動剤としては、カルボキシル基含有化合物(例えば、チオグリコール酸、3-メルカブトプロピオン酸、2-ヨード酢酸、2-メルカブト-2-メチルプロピオン酸、チオサリチル酸)、水酸基含有化合物(例えば、2-メルカブトエタノール)、アミノ基含有化合物(例えば2-メルカブトエチルアミン塩酸塩、N-(2-メルカブトエチル)-N-エチルアミン塩酸塩)などがある。これらの連鎖移動剤はAで表わされるモノマーの反応性によって、適当に選択することができる。さらにここで得られた末端に官能基を持つポリマーへのビニル基の導入は以下のように行なわれる。

【0019】末端-COOHポリマー；グリシル(メタ)アクリレート、ビニルエステル、アリルアルコール等との反応

末端-OHポリマー；(メタ)アクリル酸クロライド、ビニルイソシアナート等との反応

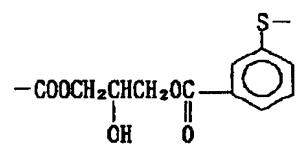
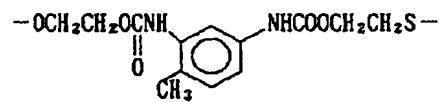
末端-NH<sub>2</sub> (または-NHR)；(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸、ビニルイソシアナート等との反応

【0020】このような手法によって末端にビニル基を持つ一般式〔I〕で表わされる化合物が合成できるがその詳細は英国特許1,096,912号に記載されている。また、米国特許3,689,593号に記載されているように、ジイソシアナート(例えばトルイレンジイソシアナート)とカルボキシル基の付加反応によって一

般式〔1〕で表わされる化合物へと誘導することができ  
る。この場合の連結基Lの好ましい例としては、

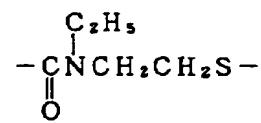
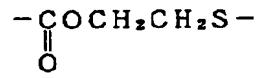
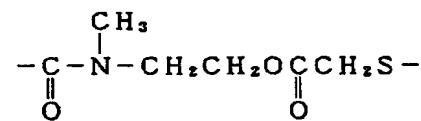
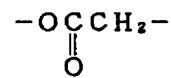
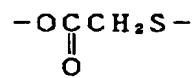
【0021】

【化3】



【0022】

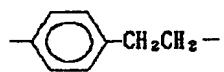
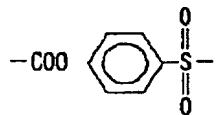
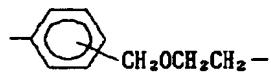
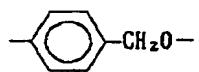
【化4】



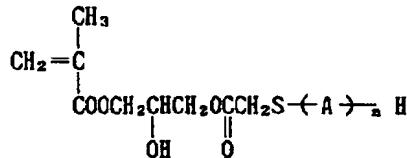
【0023】などが挙げられる。その他、Aの重縮合、  
重付加によって得られる一般式〔1〕で表わされる化  
合物の連結基Lの好ましい例は

【0024】

【化5】



M-1~6



M-1: A=メチルメタクリレート, n=20

M-2: A=メチルメタクリレート, n=60

M-3: A=ブチルアクリレート, n=40

M-4: A=メチルアクリレート, n=50

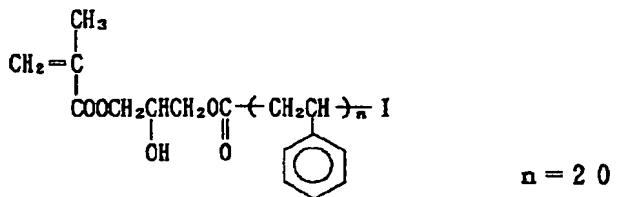
M-5: A=ドデシルメタクリレート, n=1.5

M-6 : A=スチレン, n = 30

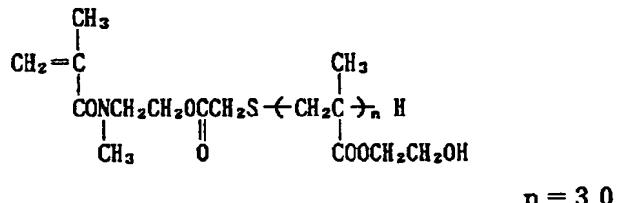
[0027]

【化7】

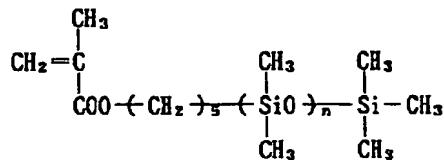
M-7



M-8

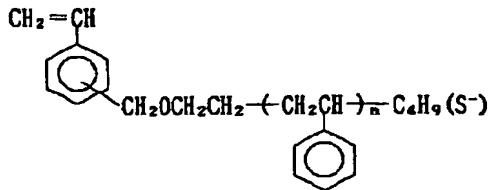


M-9



n = 25

M-10



$n = 50$

【0028】本発明の水溶性重合体中に含まれるアニオニ性基を有する繰返し単位を構成するモノマーとしては、例えばスルフィン酸基を有するモノマー（例えば、ビニルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ビニルベンゼンスルフィン酸カリウム、N-アクリロイル-N-メチルアミノベンゼンスルフィン酸ナトリウム、アリルスルフィン酸ナトリウムおよび、ビニルベンゼンスルフィン酸アンモニウム）、-COOH（またはその塩）を有するモノマー（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、p-

ビニル安息香酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸、3-アクリルアミドプロピオン酸等)、スルホン酸基(またはその塩)を有するモノマー(例えばスチレンスルホン酸ソーダ、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ)等を挙げができる。これらのうち、スルフィン酸基を有するモノマーが特に好ましい。

【0029】また本発明の水溶性重合体は、上記の一般式 [I] で表わされる繰返し単位、アニオン性基を有す

る単量体以外の下記の様なモノマー成分から成る繰返し単位を含んでいてもよい。たとえばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、ビニルケトン類、アリル化合物、オレフィン類、ビニルエーテル類、N-ビニルアミド類、ビニル異節環化合物、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、フマル酸エステル類、クロトン酸エステル類などがある。更に具体的に挙げるならばたとえば次の様なものが挙げられる。

【0030】メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、トリメチロールエタンモノアクリレート、1-ブロモ-2-メトキシエチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、

【0031】アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、ヘキシルアクリルアミド、オクチルアクリルアミド、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、N-ビニルピロリドン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、イタコン酸ジオクチル、マレイン酸ジヘキシル、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニルクロルベンゾエート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニルなど。これらのモノマーは、生成するポリマーの水溶性を損ねない範囲で用いることができる。

【0032】本発明の水溶性共重合体において、一般式【I】で表わされる繰返し単位の好ましい重量比は3～80%、特に好ましくは5～50%であり、アニオン性解離基と有する繰返し単位は、好ましくは5～80%、特に好ましくは15～70%である。また、これ以外のモノマーの繰返し単位は、好ましくは0～70%、特に好ましくは0～50%である。本発明における好ましい水溶性ポリマーの具体的な化合物を以下に例示するが本発明がこれに限定されるものではない。各成分の共重合比率は重量百分率を表わす。

【0033】P-1 M-2/スチレンスルフィン酸カリウム(10/90)共重合体

P-2 M-2/スチレンスルフィン酸カリウム(30/70)共重合体

P-3 M-1/スチレンスルフィン酸カリウム(40/60)共重合体

P-4 M-2/アクリルアミド/スチレンスルフィン酸カリウム(10/65/25)共重合体

P-5 M-2/アクリルアミド/スチレンスルフィン酸カリウム(30/45/25)共重合体

P-6 M-2/アクリルアミド/スチレンスルフィン酸カリウム(50/25/25)共重合体

【0034】P-7 M-3/スチレンスルフィン酸カリウム(20/80)共重合体

P-8 M-3/メタクリルアミド/スチレンスルフィン酸ソーダ(15/25/60)共重合体

P-9 M-3/スチレンスルフィン酸カリウム/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ(30/40/30)共重合体

P-10 M-2/M-5/アクリル酸ソーダ/スチレンスルフィン酸カリウム(20/5/30/45)共重合体

【0035】P-11 M-6/メチルメタクリレート/スチレンスルフィン酸カリウム(15/25/60)共重合体

P-12 M-8/エチルメタクリレート/アクリルアミド/スチレンスルフィン酸アンモニウム(10/20/40/30)共重合体

P-13 M-1/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/N-アクリロイル-N-メチルアミノベンゼンスルフィン酸ナトリウム(20/25/55)共重合体

P-14 M-3/M-9/メタクリル酸ソーダ/スチレンスルフィン酸カリウム(20/10/35/35)共重合体

P-15 M-2/アクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ(25/45/30)共重合体

【0036】本発明の水溶性共重合体は0.1～20%程度の水溶液として用いる事が好ましい。従って、ポリマーの分子量としては2万～200万の範囲が好ましく、3～100万の範囲が更に好ましい。

【0037】上記水溶液共重合体は単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。また、本発明の水溶性共重合体は他の水溶性ポリマーと併用して分散物を調製することも出来る。上記の併用できる水溶性ポリマーの好ましい例としては、ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、スルフォン化ポリスチレン、エチレン/マレイン酸ナトリウム共重合体、イソブチレン/マレイン酸ナトリウム共重合体、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ペクチンおよびゼラチンを挙げることができる。

【0038】本発明において、水性媒体中に分散される重合性化合物には、アクリル酸およびその塩、アクリル

酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、ステレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類およびそれらの誘導体等がある。

【0039】本発明に使用することができる好ましい重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステル類に関し、2-エチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、トリシクロデカニルオキシアクリレート、ノニルフェニルオキシエチルアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート。

【0040】トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5,5-ジヒドロキシメチル-1,3-ジオキサントリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリアクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のヘキサアクリレート、ヒドロキシポリエーテルのポリアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびポリウレタンアクリレート等を挙げることができる。

【0041】また他の具体例としては、メタクリル酸エステル類に関し、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレートおよびポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジメタクリレート等を挙げができる。

【0042】上記重合性化合物は、単独で使用しても二種以上で併用してもよい。二種以上の重合性化合物を併用した感光材料については、特開昭62-210445号公報に記載がある。なお、還元剤の化学構造にビニル基やビニリデン基等の重合性官能基を導入した物質も重合性化合物として使用できる。

【0043】重合性化合物を共に下記のエチレン性不飽和基を有しない疎水性物質が含まれていてもよい。その場合、重合性化合物の0~50%の割合で疎水性物質が

含まれていることが好ましい。

【0044】エチレン性不飽和基を有しない疎水性物質の例としては、天然鉱物油、動物油、植物油および合成油等を挙げができる。鉱物油の例としては、石油およびその留分、たとえば、ケロシン、ガソリン、ナフサおよびパラフィン油がある。動物油の例としては、魚油およびラード油などがある。植物油の例としては、落花生油、亜麻仁油、大豆油、ひまし油およびとうもろこし油等がある。合成油の例としては、ビフェニル化合物(例えば、イソプロピルビフェニル、イソアミルビフェニルなど)、ターフェニル化合物(西独公開特許2,153,635号公報参照)、リン酸化合物(例えば、トリフェニルホスフェートなど)、ナフタレン化合物(例えば、西独公開特許2,141,194号公報参照)、メタン化合物(例えば、西独公開特許2,153,634号公報参照)、フタル酸化合物(例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、サリチル酸化合物(例えば、エチルサリチレート)等がある。

【0045】なお、これらのエチレン性不飽和基を有する化合物および天然鉱物油、動物油、植物油、および合成油からなるエチレン性不飽和基を有しない疎水性物質の混合物中には、農薬、医薬、香料、化成品、接着剤、液晶、洗剤、染料、染料プレカーラー、顔色剤、触媒および防錆剤などを使用目的に応じて適宜混合することができる。

【0046】本発明のマイクロカプセルの壁材は、アミノーアルデヒド樹脂壁であり、特に、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂壁が好ましい。なお、特開昭63-32535号公報記載の感光材料のように、残留アルデヒド量を一定値以下とすることが好ましい。その方法は特開昭63-142343号等に記載されている。マイクロカプセルの平均粒子径は、1~50μm、好ましくは3~20μmである。マイクロカプセルの粒子径の分布は、特開昭63-5334号公報記載の感光材料のように、一定値以上に均一に分布していることが好ましい。また、マイクロカプセルの膜厚は、特開昭63-81336号公報記載の感光材料のように、粒子径に対して一定の値の範囲内にあることが好ましい。

【0047】また、マイクロカプセルにハロゲン化銀を収容する場合は、ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズをマイクロカプセルの平均サイズの5分の1以下とすることが好ましく、10分の1以下とすることがさらに好ましい。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズをマイクロカプセルの平均サイズの5分の1以下とすることによって、均一でなめらかな画像を得ることができる。

【0048】マイクロカプセルにハロゲン化銀を収容する場合は、マイクロカプセルの外殻を構成する壁材中にハロゲン化銀を存在させることが好ましい。マイクロカプセルの壁材中にハロゲン化銀を含む感光材料について

は特開昭62-169147号公報に記載がある。

【0049】以下に本発明の熱現像感光材料（以下、単に感光材料）に用いるハロゲン化銀、還元剤、支持体、色画像形成物質、塩基プレカーバーについて説明する。

【0050】本発明の感光材料には、ハロゲン化銀として、塩化銀、臭化銀、沃化銀あるいは塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれの粒子も用いることができる。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十二面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶系を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0051】ハロゲン化銀の粒径は、約0.01ミクロン以下の微粒子でも投影面積直徑が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でもまた米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤でもよい。

【0052】また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Gutoff, Photographic Science and Engineering）、第14巻248～257頁（1970年）；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

【0053】結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしてもよい。また、エピタキシャル接合によつて組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また、ハロゲン組成、晶癖、粒子サイズ等が異なった二種以上のハロゲン化銀粒子を併用することもできる。

【0054】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（RD）No17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造（Emulsion preparation and types）”、および同No18716（1979年11月）、648頁、などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0055】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo17643および同No18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0056】

添加剤種類	RD17643	RD18716
化学増感剤	23頁	648頁右欄
感度上昇剤		同上
分光増感剤	23～24頁	648頁右欄～
強色増感剤		649頁右欄
かぶり防止剤	24～25頁	649頁右欄～
および安定剤		

【0057】なお、上記ハロゲン化銀乳剤および写真用添加剤についての詳細は「公知技術第5号」（アズテック有限会社、1991年3月22日発行）2頁～17頁に記載されている。ハロゲン化銀の使用量は感光材料1m<sup>2</sup>当り銀換算で0.001～10g、好ましくは0.05～2gである。また、本発明においてはハロゲン化銀に共に有機銀塩を用いることができる。有機銀塩については前記「公知技術第5号」17頁～18頁に記載されている。

【0058】本発明の感光材料に使用することができる還元剤は、ハロゲン化銀を還元する機能および／または重合性化合物の重合を促進（または抑制）する機能を有する。上記機能を有する還元剤としては、ハイドロキノン類、カテコール類、p-アミノフェノール類、p-フェニレンジアミン類、3-ピラゾリドン類、3-アミノピラゾール類、4-アミノ-5-ピラゾロン類、5-アミノウラシル類、4,5-ジヒドロキシ-6-アミノピリミジン類、レダクトン類、アミノレダクトン類、o-またはp-スルホニアミドフェノール類、o-またはp-スルホニアミドナフトール類、2,4-ジスルホニアミドフェノール類、2,4-ジスルホニアミドナフトール類、o-またはp-アシルアミノフェノール類、2-スルホニアミドインダノン類、4-スルホニアミド-5-ピラゾロン類、3-スルホニアミドインドール類、スルホニアミドピラゾロベンズイミダゾール類、スルホニアミドピラゾロトリアゾール類、α-スルホニアミドケトン類、ヒドラジン類等がある。

【0059】なお、上記各種還元剤については、前記公知技術第5号18頁～35頁に詳細に記載されている。還元剤の添加量は巾広く変えることが出来るが一般に銀塩に対して0.1～1500モル%、好ましくは10～300モル%である。

【0060】支持体に用いることができる材料としては、ガラス、紙、上質紙、パライタ紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、金属およびその類似体、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、アセチルセルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド等のフィルム、および樹脂材料やポリエチレン等のポリマーによってラミネートされた紙等を挙げることができる。詳細は前記「公知技術第5号」144頁～149頁に記載されている。この中で本発明の好ましい支持体はポリマーフィルムであり、前に

述べた熱伝導性から、 $50\mu$ 以下のポリマーフィルムである事が特に好ましい。

【0061】さらに感光層を支持体に塗設するために、特開昭61-113058号公報記載の下塗り層をポリマーフィルム上に設ける、あるいはアルミニウム等の金属蒸着膜をポリマーフィルム上に設ける事が好ましい。したがって本発明の感光材料の支持体としては、 $50\mu$ 以下の厚みのポリマーフィルムで、アルミ蒸着膜を有するものが特に好ましい。

【0062】本発明のマイクロカプセルには、更に色画像形成物質を含ませることができる。使用できる色画像形成物質には特に制限ではなく、様々な種類のものを用いることができる。すなわち、それ自身が着色している物質（染料や顔料）や、それ自身は無色あるいは淡色であるが外部よりのエネルギー（加熱、加圧、光照射等）や別の成分（顔色剤）との接触により発色する物質（発色剤）も色画像形成物質に含まれる。色画像形成物質としては、特開昭62-187346号公報に述べられているように、画像の安定性に優れそれ自身が着色している染料や顔料が好ましい。

【0063】染料や顔料としては、市販のものその他、各種文献等に記載されている公知のものが利用できる。文献に関しては、カラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」日本顔料技術協会編（1977年刊）、「最新顔料応用技術」CMC出版（1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）等がある。本発明に使用しうる色画像形成物質およびその使用技術についての詳細は前記「公知技術第5号」35頁～50頁に記載されている。特に顔料は光堅牢性に優れ、転写時に画像のボケが少ないので好ましい。顔料は、重合性化合物100重量部に対して5～60重量部の割合で用いることが好ましい。

【0064】また、本発明の感光材料には、鮮明な画像を得るために、塩基プレカーサーを使用できる。塩基プレカーサーとしては、無機の塩基および有機の塩基の塩基プレカーサー（脱炭酸型、熱分解型、反応型および錯塩形成型など）が使用できる。これらの塩基プレカーサーおよびその使用技術についての詳細は前記「公知技術第5号」55頁～86頁に記載されている。

【0065】好ましい塩基プレカーサーとしては、特開昭59-180549号、同59-180537号、同59-195237号、同61-32844号、同61-36743号、同61-51140号、同61-52638号、同61-52639号、同61-53631号、同61-53634号、同61-53635号、同61-53636号、同61-53637号、同61-53638号、同61-53639号、同61-53640号、同61-55644号、同61-55645号、同61-55646号、同61-84640号、同61-107240号、同61-219950号、同6

1-251840号、同61-252544号、同61-313431号、同63-316740号、同64-68746号および特願平1-54452号各公報に記載されている加熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、また、特開昭59-157637号、同59-166943号、同63-96159号各公報記載の加熱により塩基を脱離する化合物が挙げられる。

【0066】本発明の塩基プレカーサーとしては、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ないし $200\text{ }^\circ\text{C}$ で塩基を放出する事が好ましく、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ないし $180\text{ }^\circ\text{C}$ で放出する事がさらに好ましい。本発明の感光材料に使用する塩基プレカーサーは、マイクロカプセル中に収容されている事が好ましく、その場合、特願平2-270159号に記載のように $25\text{ }^\circ\text{C}$ での水および重合性化合物に対する溶解度が1%以下の次のようなカルボン酸と有機塩基の塩からなる塩基プレカーサーが特に好ましい。

【0067】本発明において塩基プレカーサーをマイクロカプセルに収容させる場合は、塩基プレカーサーを重合性化合物中に直接固体分散させた感光性組成物を用いてもよいが（特開昭64-32251号、特開平1-263641号各公報記載）、塩基プレカーサーを水中に分散させた状態で重合性化合物中に乳化させた感光性組成物を用いることが特に好ましい。（特開昭63-218964号、特願平1-182245号、特願平1-160148号各公報および明細書記載）ここで、塩基プレカーサーの水への分散に際しては、非イオン性あるいは、両性の水溶性ポリマーを使用することが好ましい。

【0068】非イオン性の水溶性ポリマーの例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリアクリロイルモルホリン、ポリヒドロキシエチルメタクリレートーコーアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びメチルセルロースなどを挙げることができる。また、両性の水溶性ポリマーとしては、ゼラチンを挙げることができる。

【0069】上記の水溶性ポリマーは、塩基プレカーサーに対して0.1～100重量%の割合で含まれていることが好ましく、1～50重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。また、塩基プレカーサーは分散液に対して5～60重量%含まれていることが好ましく、10～50重量%で含まれていることがさらに好ましい。また、塩基プレカーサーは重合性化合物に対して2～50重量%の割合で含まれていることが好ましく、5～30重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。

【0070】また、塩基プレカーサーの重合性化合物に対する溶解度を低下させるため、重合性化合物中に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、安息香酸アミド、シクロヘキシルウレア、オクチルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、ス

テアロアミド等の-OH、-SO<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>、-CONH<sub>2</sub>、-NHCONH<sub>2</sub>などの親水性基を有する化合物を添加する事もできる。

【0071】本発明においては前記還元剤の他に重合性化合物の酸化劣化防止用として、また熱現像中の酸素酸化防止用として公知の酸化防止剤を重合性化合物と共に使用できる。このような酸化防止剤としては、2, 2'-メチレンービス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-t-ブチルフェノール、2, 2'-ブチリデンービス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-チオービス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)等のフェノール系酸化防止剤；ジフェニルデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス-(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス-(2-エチルヘキシル)ホスファイト等のホスファイト系酸化防止剤；ジラウリル-3, 3'-チオージプロピオニ酸エステル、ペンタエリスリトール-テトラキスター(β-ラウリル-チオ-プロピオニ酸エステル)、チオージプロピオニ酸等のイオウ系酸化防止剤；フェニル-1-ナフチルアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、ジオクチルイミノジベンジル等のアミン系酸化防止剤が挙げられる。

【0072】以下に本発明の感光材料に用いる事のできる他の成分について説明する。これらの成分の詳細は前記「公知技術第5号」98頁～144頁および86頁～88頁に記載されている。感光材料に用いることができるバインダーは、単独あるいは組合せて感光層に含有させることができる。このバインダーには主に親水性のものを用いることが好ましい。親水性バインダーとしては透明か半透明の親水性バインダーが代表的であり、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム等のような天然物質と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の水溶性のポリビニル化合物のような合成重合物質を含む。他の合成重合物質には、ラテックスの形で、とくに写真材料の寸度安定性を増加させる分散状ポリビニル化合物がある。なお、バインダーを用いた感光材料については、特開昭61-69062号公報に記載がある。また、マイクロカプセルと共にバインダーを使用した感光材料については、特開昭62-209525号公報に記載がある。

【0073】感光材料に用いるスマッジ防止剤としては、常温で固体の粒子状物が好ましい。具体例としては、英國特許第1232347号明細書記載のでんぶん粒子、米国特許第3625736号明細書等記載の重合体微粉末、英國特許第1235991号明細書等記載の発色剤を含まないマイクロカプセル粒子、米国特許第2

711375号明細書記載のセルロース微粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、ろう石、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ等の無機物粒子等を挙げることができる。上記粒子の平均粒子サイズとしては、体積平均直径で3乃至50μmの範囲が好ましく、5乃至40μmの範囲がさらに好ましい。前述したように重合性化合物の油滴がマイクロカプセルの状態にある場合には、上記粒子はマイクロカプセルより大きい方が効果的である。感光材料には種々の画像形成促進剤を用いることができる。

【0074】画像形成促進剤には①塩基又は、塩基プレカーサーの移動の促進②還元剤と銀塩との反応の促進③重合による色素供与性物質の不動化の促進などの機能が有り物理化学的な機能からは前記の塩基または塩基プレカーサー、求核性化合物、オイル、熱溶剤、界面活性剤、銀又は銀塩と相互作用をもつ化合物、酸素除去機能を有する化合物等に分類される。ただしこれらの物質群は一般に複合機能を有しており上記の促進効果のいくつかを合わせ持つのが普通である。これらの詳細については、米国特許4, 678, 739号第38～40欄、特開昭62-209443号等の明細書および公報に記載がある。また特願平2-272878号記載の六価の金属化合物も効果的である。

【0075】感光材料には、ハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させる系において、重合を開始させることあるいは、画像転写後、未重合の重合性化合物の重合化処理することを目的として熱あるいは光重合開始剤を用いることができる。熱重合開始剤の例としてはアゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、スルフィン酸類等を挙げることができる。これらの詳細については高分子学会、高分子実験学編集委員会編「付加重合・開環重合」(1983年、共立出版)の第6頁～第18頁等に記載されている。

【0076】光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、チオキサントン類等を挙げることができる。これらの詳細については「紫外線硬化システム」(1989年、総合技術センター)第63頁～第147頁等に記載されている。感光材料には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は、特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。

【0077】感光材料には帯電防止の目的で帯電防止剤を使用することができる。帯電防止剤としてリサーチディスクロージャー誌1978年11月の第17643号(27頁)等に記載されている。感光材料の感光層に、ハレーションまたはイラジエーションの防止を目的として、染料または顔料を添加してもよい。感光層に白色顔料を添加した感光材料について特開昭63-29748

号公報に記載がある。

【0078】感光材料のマイクロカプセル中に加熱または光照射により脱色する性質を有する色素を含ませてもよい。上記加熱または光照射により脱色する性質を有する色素は、コンベンショナルな銀塩写真系におけるイエローフィルターに相当するものとして機能させることができる。上記のように加熱または光照射により脱色する性質を有する色素を用いた感光材料については、特開昭63-974940号公報に記載がある。

【0079】感光材料に重合性化合物の溶剤を用いる場合は、重合性化合物を含むマイクロカプセルとは別のマイクロカプセル内に封入して使用することが好ましい。なお、マイクロカプセルに封入された重合性化合物と混和性の有機溶媒を用いた感光材料については、特開昭62-209524号公報に記載がある。

【0080】本発明において種々のカブリ防止剤または写真安定剤を使用することができる。その例としては、RD17643(1978年)24~25頁に記載のアゾール類やアザインデン類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号公報記載のメルカプト化合物およびその金属塩、特開昭62-87957号公報に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

【0081】感光材料には現像時の処理温度および処理時間に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレカーサー、加熱により共存する塩基を置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物およびその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253159号(31)~(32)頁、特開平1-72479号、同1-3471号公報等に記載されている。

【0082】以上述べた以外に感光層中に含ませることができる任意の成分の例およびその使用態様についても、上述した一連の感光材料に関する出願明細書、およびリサーチ・ディスクロージャー誌Vol. 170、1978年6月の第17029号(9~15頁)に記載がある。感光材料に任意に設けることができる層としては、受像層、発熱体層、帯電防止層、カール防止層、はくり層、カバーシートまたは保護層、ハレーション防止層(着色層)等を挙げることができる。

【0083】なお、発熱体層を用いた感光材料については特開昭61-294434号公報に、カバーシートまたは保護層を設けた感光材料については特開昭62-210447号公報に、ハレーション防止層として着色層を設けた感光材料については特開昭63-101842

号公報に、それぞれ記載されている。更に、他の補助層の例およびその使用態様についても、上述した一連の感光材料に関する出願明細書中に記載がある。

【0084】本発明の感光材料を用いる画像形成方法においては感光材料とともに受像材料を用いるのが一般的である。以下に受像材料について説明する。なお詳細は前記「公知技術第5号」149頁~178頁に記載されている。受像材料は支持体のみでも良いが、支持体上に受像層を設ける事が好ましい。受像材料の支持体としては、特に制限はないが、感光材料の支持体と同じようにガラス、紙、上質紙、ライタ紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、布、金属およびその類似体、ポリエスチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、アセチルセルロース、セルロースエスチル、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム、および樹脂材料やポリエチレン等のポリマーによってラミネートされた紙等を挙げることができる。

【0085】なお、受像材料の支持体として、紙等の多孔性の材料を用いる場合には、特開昭62-209530号公報記載の受像材料のように一定の平滑度を有していることが好ましい。また、透明な支持体を用いた受像材料については、特開昭62-209531号公報に記載がある。受像材料の受像層は、白色顔料、バインダー、およびその他の添加剤より構成され白色顔料自身あるいは白色顔料の粒子間の空隙が重合性化合物の受容性を増す。

【0086】受像層に用いる白色顔料としては、無機の白色顔料として、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、等の酸化物、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、そのほか、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫化亜鉛、各糖クレー、タルク、カオリン、ゼオライト、酸性白土、活性白土、ガラス等が挙げられる。有機の白色顔料としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ベンゾグアナミン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これら白色顔料は単独でまたは併用して用いても良いが、重合性化合物に対する吸油量の高いものが好ましい。

【0087】また、本発明の受像層に用いるバインダーとしては、水溶性ポリマー、ポリマーラテックス、有機溶剤に可溶なポリマーなどが使用できる。水溶性ポリマーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、フタル化ゼラチン、カゼイン、卵白アルブミン等の蛋白質、デキストリン、エーテ

ル化デンプン等のデンプン類、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリスチレンスルホン酸等の合成高分子、その他、ローカストビーンガム、ブルラン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

【0088】ポリマーラテックスとして、例えば、ステレン-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルの重合体または、共重合体ラテックス、エチレン・酢酸ビニル共重合体ラテックス等が挙げられる。有機溶剤に可溶なポリマーとして、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等が挙げられる。

【0089】上記バインダーの使用法としては、二種以上を併用することができ、さらに、二種のバインダーが相分離を起こすような割合で併用することもできる。このような使用法の例としては、特開平1-154789号公報に記述がある。白色顔料の平均粒子サイズは0.1~20μ、好ましくは0.1~10μであり、塗布量は、0.1g~60g、好ましくは、0.5g~30gの範囲である。白色顔料とバインダーの重量比は、顔料1に対しバインダー0.01~0.4の範囲が好ましく、0.03~0.3の範囲がさらに好ましい。

【0090】受像層には、バインダー、白色顔料以外にも、以下に述べるようなさまざまな添加剤を含ませることができる。例えば、発色剤と顔色剤による発色システムを用いる場合には、受像層に顔色剤を含ませることができる。顔色剤の代表的なものとしては、フェノール類、有機酸またはその塩、もしくはエステル等があるが、色画像形成物質としてロイコ色素を用いた場合には、サリチル酸の誘導体の亜鉛塩が好ましく、中でも、3,5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸亜鉛が好ましい。上記顔色剤は受像層に、0.1乃至50g/m<sup>2</sup>の範囲の塗布量で含まれていることが好ましい。更に好ましくは、0.5乃至20g/m<sup>2</sup>の範囲である。

【0091】受像層に熱可塑性化合物を含ませてもよい。受像層に熱可塑性化合物を含ませる場合は、受像層そのものを熱塑性化合物微粒子の凝集体として構成することが好ましい。上記のような構成の受像層は、転写画像の形成が容易であり、かつ画像形成後、加熱することにより光沢のある画像が得られるという利点を有する。上記熱可塑性化合物については特に制限はなく、公知の可塑性樹脂（プラスチック）およびワックス等から任意に選択して用いることができる。ただし、熱可塑性樹脂のガラス転移点およびワックスの融点は、200℃以下であることが好ましい。上記のような熱可塑性化合物微粒子を含む受像層を有する受像材料については、特開昭

62-280071号、同62-280739号各公報に記載がある。

【0092】受像層には、光重合開始剤または熱重合開始剤を含ませておいてもよい。受像材料を用いる画像形成において、色画像形成物質は、未重合の重合性化合物と共に転写される。このため、未重合の重合性化合物の硬化処理（定着処理）を目的として、受像層に光重合開始剤または熱重合開始剤を添加することができる。なお、光重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については特開昭62-161149号公報に、熱重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については特開昭62-210444号公報にそれぞれ記載がある。

【0093】以下に本発明の画像形成方法における像様に露光する工程、像様露光と同時、あるいは像様露光後、該感光材料を、感光層を塗設していない支持体の面から加熱する工程、および該感光材料の感光層を塗設した面と受像材料とを重ね合わせて加圧する工程等の一連の工程について述べる。

【0094】上記像様に露光する工程における露光方法としては、様々な露光手段を用いる事ができるが、一般に可視光を含む輻射線の画像様露光によりハロゲン化銀の潜像を得る。光源の種類や露光量は、ハロゲン化銀の感光波長（色素増感を施した場合は、増感した波長）や、感度に応じて選択することができる。

【0095】代表的な光源としては、低エネルギー輻射線源として、自然光、紫外線、可視光、赤外線、蛍光灯、タンクスランプ、水銀灯、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、レーザー光源（ガスレーザー、固体レーザー、化学レーザー、半導体レーザーなど）、発光ダイオード、プラズマ発光管、FOTなどを挙げることができる。特殊な場合には、高エネルギー線源であるX線、γ線、電子線などを用いることもできる。

【0096】本発明における感光材料は、特にフルカラーワーの感光材料の場合には、複数のスペクトル領域に感光性をもつマイクロカプセルより構成されているため対応する複数のスペクトル線により画像露光することが必要である。そのため上記光源は1種類でもよいし2種以上を組み合わせて用いてもよい。光源の選択に際しては、感光材料の感光波長に適した光源を選ぶことはもちろんであるが、画像情報が電気信号を経由するかどうか、システム全体の処理速度、コンパクトネス、消費電力などを考慮して選ぶことができる。

【0097】画像情報が電気信号を経由しない場合、例えば風景や人物などの直接撮影、原画の直接的な複写、リバーサルフィルム等のポジを通しての露光などの場合には、カメラ、プリンターや引伸機のようなプリント用の露光装置、複写機の露光装置などを利用することができる。この場合、二次元画像をいわゆる1ショットで同時露光することもできるし、スリットなどを通して走査

露光することもできる。原画に対して、引き伸ばしたり縮小することもできる。この場合の光源はレーザーのような単色の光源ではなくタングステンランプ、蛍光灯のような光源を用いるか、複数の単色光源の組み合わせを用いるのが通常である。

【0098】画像情報を電気信号を経由して記録する場合には、画像露光装置としては、発光ダイオード、各種レーザーを熱現像カラー感光材料の感色性に合わせて組み合わせて用いてもよいし、画像表示装置として知られている各種デバイス（CRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、プラズマディスプレイなど）を用いることができる。この場合、画像情報は、ビデオカメラや電子スチルカメラから得られる画像信号、日本テレビジョン信号規格（NTSC）に代表されるテレビ信号、原画をスキナーなどで多数の画素に分割して得た画像信号、磁気テープ、ディスク等の記録材料に蓄えられた画像信号が利用できる。

【0099】カラー画像の露光に際しては、LED、レーザー、蛍光管などを感材の感色性に合わせて組み合わせて用いるが、同じものを複数組み合わせ用いてもよいし、別種のものを組み合わせて用いてもよい。感光材料の感色性は写真分野ではR（赤）、G（緑）、B（青）感光性が通常であるが、近年はUV、IRなどの組み合わせで用いることも多く、光源の利用範囲が広がっている。たとえば感光材料の感色性が（G、R、IR）であったり、（R、IR（短波）、IR（長波））、（UV（短波）、UV（中波）、UV（長波））、（UV、B、G）などのスペクトル領域が利用される。光源もLED 2色とレーザーの組み合せなど別種のものを組み合わせてもよい。上記発光管あるいは素子は1色毎に単管あるいは素子を用いて走査露光してもよいし、露光速度を速めるためにアレイになったものを用いてもよい。利用できるアレイとしては、LEDアレイ、液晶シヤッターアレイ、磁気光学素子シヤッターアレイなどが挙げられる。

【0100】先に記した画像表示装置としては、CRTのようにカラー表示のものとモノクロ表示のものがあるが、モノクロ表示のものをカラーフィルターと組み合わせて数回の露光を行う方式を採用してもよい。既存の2次元の画像表示装置は、FOTのように1次元化して利用してもよいし1画面を数個に分割して走査と組み合せて利用してもよい。

【0101】上記の像様に露光する工程によって、マイクロカプセルに収容されたハロゲン化銀に潜像が得られる。本発明の画像形成方法においては、像様露光と同時に、あるいは像様露光後、該感光材料を熱現像するために、加熱する工程が含まれる。好ましくは感光材料の感光層が塗設されていない支持体の面から加熱する事で熱現像が行なわれる。

【0102】この加熱手段としては、特開昭61-294434号公報記載の感光材料のように、感光材料の感光層が塗設されていない支持体上の面に発熱体層を設けて加熱してもよい。さらに特開昭61-147244号公報記載のように熱板、アイロン、熱ローラーを用いたり、特開昭62-144166号公報記載のように、熱ローラーとベルトの間に感光材料をはさんで加熱する方法を用いてもよい。

【0103】すなわち該感光材料を、感光材料の面積以上の表面積を有する発熱体と接触させて、全面を同時に加熱しても良いし、より小さな表面積の発熱体（熱板、熱ローラー、熱ドラムなど）と接触させ、それを走査させて時間を追って全面が加熱されるようにしても良い。また上記のように発熱体と感光材料とを直接接觸する加熱方法以外にも、電磁波、赤外線、熱風などを感光材料にあてて非接觸の状態で加熱する事もできる。

【0104】本発明の画像形成方法においては、該感光材料の、感光層を塗設していない支持体上の面から加熱することで熱現像が行なわれるが、この時、感光層の塗設してある面の方は直接空気に接觸していても良いが、熱を逃がさないように保温するために、断熱材などでカバーしても良い。この場合感光層中に含まれているマイクロカプセルを破壊しないように、感光層には強い圧力（10kg/cm<sup>2</sup>以上）をかけない様にする事が好ましい。

【0105】また加熱による熱現像は、像様露光と同時に、像様露光後行なわれるが、像様露光後0.1秒以上経過してから加熱する事が好ましい。加熱温度は一般に60℃から250℃、好ましくは80℃から180℃であり、加熱時間は0.1秒から20秒の間好ましくは0.5秒から5秒である。

【0106】感光材料は、上記のようにして熱現像を行い、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分またはハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させることができる。またハロゲン化銀の潜像形成された部分に、還元剤との反応で重合禁止剤が生成する場合には、あらかじめ感光層中に、好ましくはマイクロカプセル中に添加してある熱あるいは光重合開始剤を加熱または光照射する事により分解させ、一様にラジカルを発生させ、ハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させることもできる。この場合前に述べた像様露光工程、熱現像工程の他に、必要により全面加熱あるいは全面露光する工程が必要となるが、その方法は像様露光あるいは熱現像工程と同様である。

【0107】本発明の画像形成方法においては、感光層上にポリマー画像を得た感光材料と受像材料を重ね合せた状態で加圧する工程により、未重合の重合性化合物を受像材料に転写し、受像材料上に色画像を得ることができる。上記の加圧方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

【0108】例えば、プレッサーなどのプレス板の間に感光材料と受像材料を挟んだり、ニップロールなどの圧カローラーを用いて搬送しながら加圧してもよい。ドットインパクト装置などにより断続的に加圧してもよい。また、高圧に加圧した空気をエアガン等によりふきつけたり、超音波発生装置、圧電素子などにより加圧することもできる。加圧に必要な圧力は  $500\text{kg/cm}^2$  以上、好ましくは  $800\text{kg/cm}^2$  以上である。ただし、加圧時  $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  に加熱を併用する場合は  $500\text{kg/cm}^2$  以下でもよい。

【0109】本発明の感光材料は、カラーの撮影およびプリント用感材、印刷感材、コンピューターグラフィックハードコピーや感材、複写機用感材等の数多くの用途があり、本発明の画像形成方法によってコンパクトで安価な複写機、プリンター、簡易印刷機等の画像形成システムを作り上げる事ができる。

#### 【0110】

##### 【実施例】

###### 実施例1

###### ハロゲン化銀乳剤 (EB-1) の調製

石灰処理イナートゼラチン  $24\text{g}$  を蒸留水に添加し、 $40^\circ\text{C}$  で 1 時間かけて溶解後 KB r  $1\text{g}$  を加え、これに  $1\text{N}$  硫酸を加えて pH  $3.2$  に調節した。

【0111】この液に (AGS-1) を  $10\text{mg}$  加えたのち I 液および II 液を、 $75^\circ\text{C}$  にて同時に 15 分かけて添加した。さらに、III 液および IV 液を、 $75^\circ\text{C}$  にて同時に 15 分かけて添加した。添加終了後、pH を  $1\text{NNaOH}$  で  $6.0$  にまた KB r を加えて  $\text{pAg}$  を  $9.4$  に調節し、(AZ-1)  $1.9\text{mg}$  および (AZ-2)  $2.3\text{mg}$  を加えて  $75^\circ\text{C}$  で 60 分熟成した。熟成後 (SB-1)  $480\text{mg}$  を添加し、更に添加後 20 分で温度を  $35^\circ\text{C}$  にしたのち 5 分かけて KI  $4.1\text{g}$  を含む水溶液  $200\text{g}$  を等流量で添加した。

【0112】この乳剤に (CK-1)  $1.1\text{g}$  を加えて沈降させ水洗して脱塩したのち石灰処理ゼラチン  $6\text{g}$  を加えて溶解し、さらに (ATR-3) の  $3.5\%$  水溶液  $1.5\text{cc}$  を加え pH を  $6.2$  に調節した。平均粒子サイズ  $0.35\mu\text{m}$ 、変動係数  $1.5\%$  の単分散沃臭化銀乳剤 (EB-1)  $550\text{g}$  を調製した。

###### 【0113】

###### I 液

AgNO <sub>3</sub>	40 g
蒸留水	300 cc
<b>II 液</b>	
KB r	36.4 g
蒸留水	300 cc
<b>III 液</b>	
AgNO <sub>3</sub>	80 g
蒸留水	300 cc
<b>IV 液</b>	

KB r  $72.8\text{g}$   
蒸留水  $550\text{cc}$

【0114】ハロゲン化銀乳剤 (EG-1) の調製  
石灰処理イナートゼラチン  $24\text{g}$  を蒸留水に添加し、 $40^\circ\text{C}$  で 1 時間かけて溶解後 KB r  $1\text{g}$  を加え、これに  $1\text{N}$  硫酸を加えて pH  $3.2$  に調節した。

【0115】この液に (AGS-1) を  $10\text{mg}$  加えたのち I 液および II 液を、 $75^\circ\text{C}$  にて同時に 15 分かけて添加した。添加終了後、pH を  $1\text{NNaOH}$  で  $6.0$  にまた KB r を加えて  $\text{pAg}$  を  $9.4$  に調節し、(AZ-1)  $2.5\text{mg}$  および (AZ-2)  $3.3\text{mg}$  を加えて  $75^\circ\text{C}$  で 60 分熟成した。熟成後 (SG-1)  $480\text{mg}$  を添加し、更に添加後 20 分で温度を  $35^\circ\text{C}$  にしたのち 5 分かけて KI  $4.1\text{g}$  を含む水溶液  $200\text{g}$  を等流量で添加した。

【0116】この乳剤に (CK-1)  $1.1\text{g}$  を加えて沈降させ水洗して脱塩したのち石灰処理ゼラチン  $6\text{g}$  を加えて溶解し、さらに (ATR-3) の  $3.5\%$  水溶液  $1.5\text{cc}$  を加え pH を  $6.2$  に調節した。平均粒子サイズ  $0.20\mu\text{m}$ 、変動係数  $1.9\%$  の単分散沃臭化銀乳剤 (EG-1)  $550\text{g}$  を調製した。

###### 【0117】

I 液	
AgNO <sub>3</sub>	80 g
蒸留水	600 cc
<b>II 液</b>	
KB r	72.8 g
蒸留水	600 cc

【0118】ハロゲン化銀乳剤 (ER-1) の調製  
脱イオンゼラチン  $24\text{g}$  を蒸留水に添加し、 $40^\circ\text{C}$  で 1 時間かけて溶解後 KB r  $1\text{g}$  を加え、これに  $1\text{N}$  硫酸を加えて pH  $3.2$  に調節した。

【0119】この液に (AGS-1) を  $10\text{mg}$  加えたのち I 液および II 液を、 $75^\circ\text{C}$  にて同時に 15 分かけて添加した。添加終了後、pH を  $1\text{NNaOH}$  で  $6.0$  にまた KB r を加えて  $\text{pAg}$  を  $9.4$  に調節し、(AZ-1)  $5.0\text{mg}$  および (AZ-2)  $6.5\text{mg}$  を加えて  $75^\circ\text{C}$  で 60 分熟成した。熟成後 (SR-1)  $120\text{mg}$ 、(SR-6)  $120\text{mg}$ 、および (SR-2)  $300\text{mg}$  を添加し、更に添加後 20 分で温度を  $35^\circ\text{C}$  にしたのち 5 分かけて KI  $4.1\text{g}$  を含む水溶液  $200\text{g}$  を等流量で添加した。

【0120】この乳剤に (CK-1)  $1.1\text{g}$  を加えて沈降させ水洗して脱塩したのち脱イオンゼラチン  $6\text{g}$  を加えて溶解し、さらに (ATR-3) の  $3.5\%$  水溶液  $1.5\text{cc}$  を加え pH を  $6.2$  に調節した。平均粒子サイズ  $0.21\mu\text{m}$ 、変動係数  $2.0\%$  の単分散沃臭化銀乳剤 (ER-1)  $550\text{g}$  を調製した。

###### 【0121】

###### I 液

A g N O<sub>3</sub>

8 0 g

蒸留水

6 0 0 cc

蒸留水

6 0 0 cc

【0 1 2 2】

II液

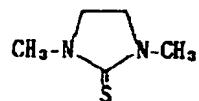
【化8】

K B r

7 2. 8 g

(A G S - 1)

(A Z - 1)

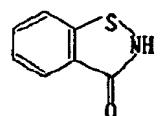


N a <sub>2</sub>S <sub>2</sub>O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub>O

(A Z - 2)

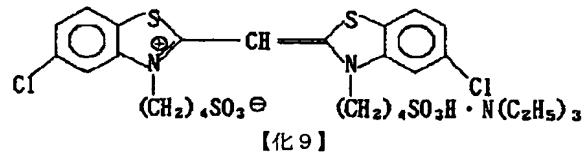
(A T R - 1)

H A u C 1 4 · 4 H <sub>2</sub>O

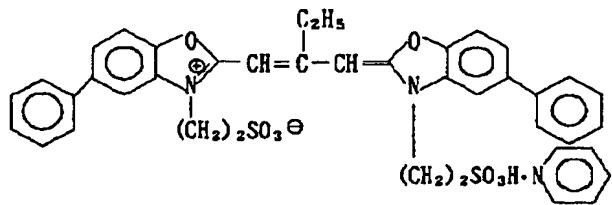


(S B - 1)

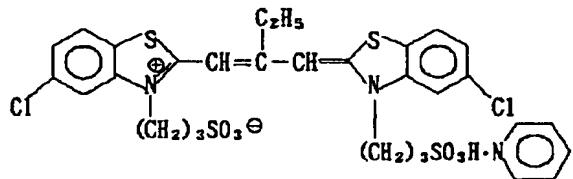
【0 1 2 3】



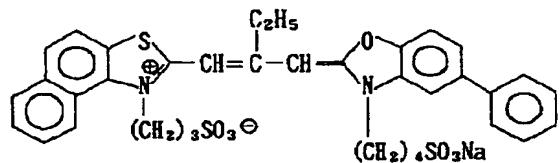
(SG-1)



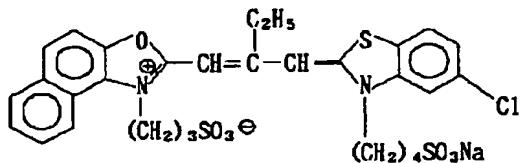
(SR-1)



(SR-2)



(SR-6)



【0124】(CK-1) ポリ(イソブチレン-コ-マレイン酸モノナトリウム)

ラスピーズ200mlを加え、ダイノミルを用いて3000r.p.m.にて30分間分散し、2N硫酸でpHを6.5に調整して粒径1.0μm以下の塩基プレカーサー(BG-1)の固体分散(KB-1)を得た。

【0125】固体分散物(KB-1)の調製

【0126】

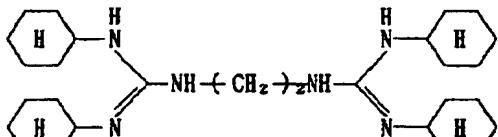
300mlの分散コンテナ中に石灰処理ゼラチンの5.4

【化10】

%水溶液110g、ポリエチレングリコール(平均分子量2000)の5%水溶液20g、塩基プレカーサー

(BG-1) 70gおよび直径0.5~0.75mmのガ

(BG-1)



【0127】顔料分散物 (GY-1) 調製

重合性化合物 (MN-1) 255 g に、クロモファインエロー 5900 (商品名、大日精化 (株) 製) 45 g を混ぜ、アイガー・モーターミル (アイガー・エンジニアリング社製) を使用して毎分 5000 回転で 1 時間攪拌し、分散物 (GY-1) を得た。

重合性化合物 (MN-1)

特開昭 64-68339 号合成実施例 1 記載の化合物 (日本化薬 (株) 製)

【0128】顔料分散物 (GM-1) の調製

重合性化合物 (MN-1) 270 g に、ルビン F 6 B (商品名、ヘキスト社製) 30 g を混ぜ、アイガー・モーターミル (アイガー・エンジニアリング社製) を使用して毎分 5000 回転で 1 時間攪拌し、分散物 (GM-1) を得た。

【0129】顔料分散物 (GC-1) の調製

重合性化合物 (MN-1) 255 g に、銅フタロシアニン (C1 Pigment 15) 45 g、ソルスパース 5000 (ICI 社製) 1.13 g、ソルスパース 24000 (ICI 社製) 3.37 g を混ぜ、アイガー・モーターミル (アイガー・エンジニアリング社製) を使用して毎分 5000 回転で 1 時間攪拌し、分散物 (GC-1) を得た。

【0130】感光性組成物 (PB-1) の調製

顔料分散物 (GY-1) 45 g に (1P-4) の (SV-1) 10% (重量%) 溶液を 9 g、(RD-1) 2.3 g、(RD-3) 3.1 g、(FF-3) の (SV-1) 0.5% (重量%) 溶液を 2 g および (ST-1) 0.5 g を加え、溶解させて油性溶液を調製した。この

溶液にハロゲン化銀乳剤 (EB-1) 7.6 g と、固体分散物 (KB-1) 24 g を加え、60℃に保温しながら、40φのディゾルバーを用いて毎分 10000 回転で 5 分間攪拌し、W/O エマルジョンの感光性組成物 (PB-1) を得た。

【0131】感光性組成物 (PG-1) 調製

顔料分散物 (GM-1) 45 g に (1P-4) の (SV-1) 10% (重量%) 溶液を 9 g、(RD-1) 2.3 g、(RD-3) 3.1 g、(FF-3) の (SV-1) 0.5% (重量%) 溶液を 2 g および (ST-1) 0.5 g を加え、溶解させて油性溶液を調製した。この溶液にハロゲン化銀乳剤 (EG-1) 7.6 g と、固体分散物 (KB-1) 24 g を加え、60℃に保温しながら、40φ ディゾルバーを用いて毎分 10000 回転で 5 分間攪拌し、W/O エマルジョンの感光性組成物 (PG-1) を得た。

【0132】感光性組成物 (PR-1) 調製

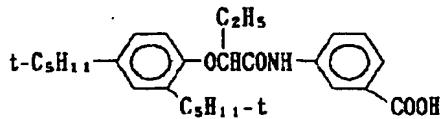
顔料分散物 (GC-1) 45 g に、(1P-4) の (SV-1) 10% (重量%) 溶液を 9 g、(RD-1) 2.3 g、(RD-2) 3.1 g、(FF-3) の (SV-1) 0.5% (重量%) 溶液を 2 g および (ST-1) 0.5 g を加え、溶解させて油性溶液を調製した。

【0133】この溶液にハロゲン化銀乳剤 (ER-1) 7.6 g と、固体分散物 (KB-1) 24 g を加え、50℃に保温しながら、40φ ディゾルバーを用いて毎分 10000 回転で 5 分間攪拌し、W/O エマルジョンの感光性組成物 (PR-1) を得た。

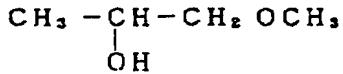
【0134】

【化11】

(1 P-4)



(S V-1)



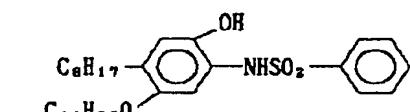
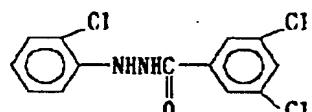
【0135】

【化12】

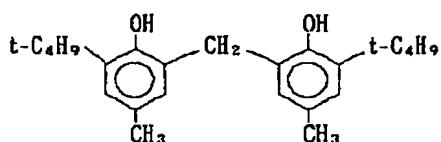
(RD-1)

(RD-2)

【0136】

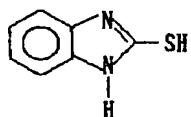


(RD-3)



(FF-3)

(ST-1)



【0137】感光性マイクロカプセル分散液 (CB-1) の調製

本発明のポリマー (P-1) の 10% 水溶液 2 g に水を 4.8 g 加え、混合した液を 2 N 硫酸で pH 5.0 に調製した。この液にポリマー (2 P-2) の 10% 水溶液 5.0 g を加え、60°C で 30 分間混合した。この混合液 (2 W-1) を上記感光性組成物 (PB-1) に加え、40φディゾルバーを用いて 60°C で毎分 6000 回転で 20 分間攪拌し、W/O/W エマルジョンの状態の乳化物を得た。別に、メラミン 31.5 g にホルムアルデヒド 37% 水溶液を 52.2 g および水 170.3 g を加え、60°C に加熱し、30 分間攪拌して透明なメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物の水溶液を得た。

【0138】この初期縮合物 2.5 g を、40°C に冷却した上記 W/O/W エマルジョンの状態の乳化物に加え、プロペラ羽根で 1200 rpm で攪拌しながら 2 N 硫酸を用いて pH 5.0 に調整した。次いで、この液を 30 分間で 70°C になるよう昇温し、更に 30 分間攪拌した。

これに尿素の 40% 水溶液を 10.3 g 加え、2 N 硫酸で pH を 3.5 に合わせ、更に 40 分間、70°C での攪拌を続けた。この液を 40°C に冷却後 κ-カラギーナンの 3% 水溶液 9 g を加え、10 分間攪拌し、2 N の水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 6.5 に調整して、感光性マイクロカプセル分散液 (CB-1) を調製した。

【0139】感光性マイクロカプセル分散液 (CG-1) 及び (CR-1) の調製

混合液 (2 W-1) に上記感光性組成物 (PG-1) に加え、40φディゾルバーを用いて 60°C で毎分 6000 回転で 20 分間攪拌し、W/O/W エマルジョンの状態の乳化物を得た。次いで (CB-1) と同様にメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物を用いることにより感光性マイクロカプセル分散液 (CG-1) を調整した。

【0140】次いで (CB-1) の調製において、(PB-1) の代わりに (PR-1) を用いる以外は同様にして感光性マイクロカプセル分散液 (CR-1) を調製した。

ポリマー (2P-2) ポリビニルピロリドンK-90  
ポリマー (PC-3) PVA KL318 (クレレ製、カルボキシ変性 PVA)

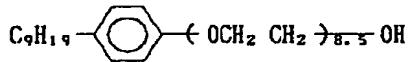
【0141】高沸点有機化合物分散物 (HB-1) の調製

60℃に保った、ポリマー (PC-3) の10%水溶液 50g にドデシルベンゼンズルファン酸ソーダの5%水溶液 1.5g を混合し、更にMN-1を50g 加えホモジエナイザー (日本精機製) で8000 rpmで10分間分散した。

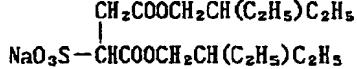
【0142】高沸点有機化合物カプセル (HC-1) の調製

高沸点有機化合物として (MN-1) 4.5g に、(1P-4) の (SV-1) 10% (重量%) 溶液を 9g、(RD-1) 1.6g、(RD-2) 1.2g、(FF-3) の (SV-1) 0.5% (重量%) 溶液を 2g を加え、溶解させて油性溶液 (YU-1) を調製した。ポリマー (P-4) の 1.5% 水溶液 4g に水を 3.6g 加え、混合した液を 2N 硫酸で pH 5.0 に調整した。この液にポリマー (2P-2) の 10% 水溶液 6.0g を加

(WW-1)



(WW-2)



【0145】この塗布液を厚さ 1.2 μ のポリエチレンテレフタレートフィルムにアルミニウムを蒸着した支持体のアルミニウム蒸着面に、エクストルージョン法により、塗布量 100cc/m<sup>2</sup> となるよう塗布し、60℃で乾燥後、25℃、65% の条件で塗布面が内側になるよう巻き取り、感光材料 101 を作成した。

【0146】実施例 2

ポリマー混合液 (2W-2) の調製

(CB-1) において、ポリマー (P-1) の代わりに (P-5) を用いる以外は同様にして混合液 (2W-2) を調製した。

【0147】感光性マイクロカプセル分散液 (CB-2)、(CG-2)、及び (CR-2) の調製

(CB-1)、(CG-1)、(CR-1) において、混合液 (2W-1) の代わりに (2W-2) を用いる以外は同様にして感光性マイクロカプセル分散液 (CB-2)、(CG-2)、及び (CR-2) を調製した。

感光材料 102 の作成

感光材料 101 の作成において (CB-1)、(CG-1)、及び (CR-1) の代わりに (CB-2)、(CG-2)、及び (CR-2) を用いる以外は同様にして

え、60℃で 30 分間混合した。この混合液に油性溶液性組成物 (YU-1) に加え、40φ ディゾルバーを用いて 60℃で毎分 6000 回転で 20 分間攪拌し、エマルジョンの状態の乳化物を得た。次いで感光性マイクロカプセル分散物 (CB-1) の調製と同様にメラミンホルムアルデヒド初期縮合物を用いて高沸点有機化合物カプセル分散液 (HC-1) を調製した。

【0143】感光材料 101 の作成

本発明の感光性マイクロカプセル (CB-1) を 1.5g、(CG-1) を 1.5g、(CR-1) を 1.5g を取り出し、各々攪拌せずに 40℃に加熱して溶解させた後混合し、界面活性剤 (WW-1) の 5% 水溶液 6.5g、界面活性剤 (WW-2) の 1% 水溶液 8g、(HB-1) 分散物を 7.5g および (HC-1) 分散物を 7.5g と加水 1.5cc を加え、40℃で 10 分間攪拌して混合した。この液を 4.4 μm メッシュの濾布で濾過してカプセル塗布液 101 を調製した。

【0144】

【化 14】

感光材料 102 を調製した。

【0148】実施例 3

ポリマー混合液 (2W-3) の調製

(CB-1) において、ポリマー (P-1) の代わりに (P-9) を用いること以外は同様にして混合液 (2W-3) を調製した。

【0149】感光性マイクロカプセル分散液 (CB-3)、(CG-3)、及び (CR-3) の調製

(CB-1)、(CG-1)、及び (CR-1) において、混合液 (2W-1) の代わりに (2W-3) を用いる以外は同様にして感光性マイクロカプセル分散液 (CB-3)、(CG-3)、及び (CR-3) を調製した。

感光材料 103 の作成

感光材料 101 の作成において (CB-1)、(CG-1)、及び (CR-1) の代わりに (CB-3)、(CG-3)、及び (CR-3) を用いる以外は同様にして感光材料 103 を調製した。

【0150】比較例 1

ポリマー混合液 (2W-4) の調製

(CB-1) において、ポリマー (P-1) の代わりに

(2P-5) を用いること以外は同様にして混合液 (2W-4) を調製した。感光性マイクロカプセル分散液 (CB-4)、(CG-4)、及び (CR-4) の調製 (CB-1)、(CG-1)、及び (CR-1) において、(P-1) の代わりに (2P-5) を用いる以外は同様にして感光性マイクロカプセル分散液 (CB-4)、(CG-4)、及び (CR-4) を調製した。

(2P-5) ポリビニルベンゼンスルフィン酸カリウム 感光材料 104 の作成

感光材料 101 の作成において (CB-1)、(CG-1)、及び (CR-1) の代わりに (CB-4)、(C

G-4)、及び (CR-4) を用いる以外は同様にして感光材料 104 を調製した。

【0151】ポリマー混合液の粘度と乳化分散物の平均粒径の評価

表1に示すように本発明であるポリマーで構成される実施例1、2、3、はポリマー鎖中に前述の繰返し単位を有しない比較例1に比べて低い液粘度で目的とする粒径にすることができ、乳化工程において機械的エネルギーが小さくてすむことがわかる。

【0152】

【表1】

表1

混合液	*液粘度 (c p)	乳化物粒径 ( $\mu$ m)	本発明との関係
ZW-1	5.8	8.0	本発明
ZW-2	6.0	9.6	"
ZW-3	4.9	10.0	"
ZW-4	12.0	14.0	比較例

【0153】画像評価

受像材料 (RS-1) の作製

界面活性剤 (ポイズ520、花王(株)製) 5.6g、および水 354.4ml を攪拌混合したのち、分散機 (商品名: ウルトラディスパーザー (LK-41型、ヤマト科学製) を用いて毎分 8000 回転で 3 分間分散した。この分散液 52g と、10% ポリビニルアルコール (PVA-117、(株) クラレ製) 水溶液 40g とを混合し、さらに界面活性剤 (WW-3) の 1% 水溶液 4ml および水 22ml を加え、受像層形成用塗布液を調製した。

【0154】この塗布液を秤量 80g/m<sup>2</sup> の紙支持体 (JIS-P-8207 により規定される繊維長分布として 24 メッシュ残分の重量% と 42 メッシュ残分の重量%との和が 30 乃至 60% であるような繊維長分布を有する原紙を用いて紙支持体 (特開昭63-186239号公報参照) 上に 65g/m<sup>2</sup> となるように均一に塗布した後、60℃ 乾燥して受像材料 (RS-1) を作成した。

【0155】

【化15】

(WW-3)



【0156】画像形成

色温度 3100°K に調節したハロゲンランプを用い、黒色の銀像で濃度を連続的に 0 ~ 4.0 まで透過濃度が変化しているウェッジを通し 5000 lux、1 秒の露光条件にて露光した。露光後すぐに、該感光材料の塗布された面の反対側を 150℃ に加熱したドラムに密着させて 1.0 秒間熟現像した。8 秒後、受像材料 (RS-1) と塗布面同士を重ね合わせて 3.2 cm/秒の速度で、径 3 cm、200 kg/cm<sup>2</sup> (表面温度 65℃) の加

圧ローラーに通し、通過後すぐに感光材料から受像材料を剥離した。

【0157】表2に示すように感光材料 104 に比べ感光材料 101、102、及び 103 で得られた画像は最低濃度部が非常に低く、又、斑点状の発色のない非常に優れた画像が得られた。

【0158】

【表2】

表2

感光材料	乳化ポリマー	最高濃度部	最低濃度部	本願との関係
101	P-1	1.40	0.09	本発明
102	P-5	1.42	0.08	"
103	P-9	1.39	0.07	"
104	2P-5	1.42	0.39	比較例

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年5月20日

## 【補正内容】

【手続補正1】

【0122】

【補正対象書類名】明細書

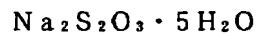
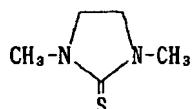
【化8】

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

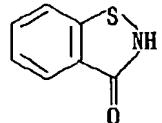
(AGS-1)

(AZ-1)

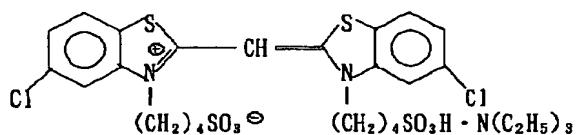


(AZ-2)

(ATR-3)



(SB-1)



## 【手続補正2】

## 【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0152】

【補正対象項目名】0152

【表1】

【補正方法】変更

表1

混合液	*液粘度 (c p)	乳化物粒径 ( $\mu$ m)	本願との関係
2W-1	58	8.0	本発明
2W-2	60	9.6	"
2W-3	49	10.0	"
2W-4	120	14.0	比較例

\* B型粘度計使用 液温度 60°C